第36卷 第1期 中国腐蚀与防护学报 Vol.36 No.1
2016年2月 Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection Feb. 2016

碳钢、耐候钢在3种典型大气环境中的腐蚀规律研究

汪 川 曹公旺 潘 辰 王振尧 刘淼然

中国科学院金属研究所 沈阳 110016

摘要：针对热带雨林大气，海洋大气和工业大气3种环境开展碳钢和耐候钢的大气腐蚀规律研究。结果表明，碳钢和耐候钢在同一地区的动力学规律和产物以及产物间转化规律基本相似，但在不同地区的腐蚀机理差别很大，碳钢在海洋大气的腐蚀速率极高，该地区碳钢年腐蚀速率分别是工业大气的8.6倍，是热带雨林大气的29.4倍，导致这种差异的原因在于不同地区大气腐蚀特征因子不同。

中图分类号：TG172.3 **文献标识码：**A **文章编号：**1005-4537(2016)01-0039-08

Atmospheric Corrosion of Carbon Steel and Weathering Steel in Three Environments

WANG Chuan, CAO Gongwang, PAN Chen, WANG Zhenyao, LIU Miaoran

Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China

Abstract: Atmospheric corrosion of carbon steel Q235 and 45#, and weathering steel Corten A was studied in three typical atmospheres at tropic rainforest-, marine- and industrial-exposure sites respectively. Results show that the carbon steels and the weathering steel exhibited more or less the same corrosion kinetics, the formation of rusts and their evolution for exposure in one test site. But they were significant different from those for exposure in other test sites. Finally, the influence factors on corrosion process and the corrosivity of the three atmospheres were also discussed.

Key words: carbon steel, weathering steel, atmospheric corrosion, conversion of rust, semipermeable membrane

1 前言

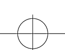
钢是国民领域中最基本的结构材料，从原材料，零部件加工和装配，成品的运输和储存到最后的服役过程，均会遭到不同程度的大气腐蚀。碳钢实质上是Fe-C合金，化学成分较简单，并含有极少量的Si，Mn，S和P等元素。耐候钢是通过添加少量合金元素 (P，Cu，Cr和Ni等) 使其在大气中获得比碳钢更优越耐蚀性的一种低合金钢，尽管碳钢和耐候钢的成分有所不同，腐蚀速率和腐蚀形貌往往也有显著差异，但两者的大气腐蚀本质均为薄液膜下的电化学过程，并且碳钢和耐候钢在腐蚀动力学、腐蚀机理、腐蚀产物和影响大气腐蚀机制的因素等方面极为相似[1-5]。美国ASTM早在1916年便开始系统地对碳钢和低合金钢进行大气腐蚀研究，通过各种地域的自然暴晒实验积累了大量的大气腐蚀数据。国内是从全国自然环境腐蚀实验研究网站建成以来，系统的对17种碳钢、耐候钢等进行了5个周期的16 a大气暴露腐蚀数据的积累和分析，得到了一些关于合金元素和大气腐蚀因素等对钢的大气腐蚀影响的规律，并对钢的大气腐蚀动力学及腐蚀机理进行了研究。如两者的大气腐蚀动力学方程都可用 $D=At^n$ 来描述[6,7]；两者的腐蚀产物均为 (α，β，γ，δ)-FeOOH，Fe_2O_3，Fe_3O_4和非晶态锈等[8-12]。本研究重点研究碳钢和耐候钢在热带雨林大气、海洋大气和工业大气3种环境的腐蚀规律，并试图解释两种钢在不同环境中的腐蚀产物转化机制及其主要因素。

定稿日期：2015-03-10

作者简介：汪川，男，1979年生

通讯作者：汪川，E-mail：cwang@imr.ac.cn，研究方向为材料的大气腐蚀

DOI：10.11902/1005.4537.2015.010



2 实验方法

2.1 试样制备

所选碳钢为Q235和45#钢，耐候钢为Corten A，它们的化学成分见表1。其中，Q235和45#钢试样由3 mm的板材加工而成，Corten A试样由6 mm的板材加工而成，现场曝晒样品为酸洗表面，根据标准GB/T 6464-1997进行样品准备。用于失重分析的试样尺寸为100 mm×50 mm，锈层分析试样尺寸为10 mm×10 mm。所有样品经丙酮擦洗，酒精脱水后置于干燥器中。24 h后用分析天平对试样进行称量，精确至0.1 mg。

2.2 大气曝晒实验

暴露场地分别位于中国兵器工业集团第五九研究所国防科技自然环境实验中心的云南西双版纳实验站、海南万宁实验站和重庆江津实验站。表2和3分别为3个地区的环境参数和污染物参数，其特点如下：(1) 西双版纳为高温、高湿的无污染环境，大气中各类污染物浓度极低，西双版纳地区的降雨强度分别是万宁和江津的2.7和7倍，因此，无污染、高湿度和强降雨是该地区最显著的环境特征。(2) 万宁为高温、高湿和高盐雾的苛刻海洋环境，大气中Cl^-浓度>0.5 mg/100 (cm^2·d)，并且含有少量含硫污染物，对比1990~1994年的监测数据，该地区大气中的SO_2和Cl^-浓度呈下降趋势。(3) 江津为工业污染环境，是我国酸雨、酸雾最严重的地区之一，属于高温、高湿和高污染的工业大气，该地区大气中SO_2分别是西双版纳和万宁的38和14倍，此外江津大气中的含氮污染物 ($[NO_2]+[NH_3]$) 也远高于其它地区，因此含氮污染物和含硫污染物对大气腐蚀可能产生交互作用。

现场曝晒试样以与水平方向成45° 朝南进行暴露，每组平行试样有4片，其中3片用于失重分析，1片用于锈层分析。实验周期设计为6个周期。分别为3，6，12，24，48和96个月。目前，前4个周期的样品已取回，并对腐蚀失重和锈层厚度、锈层形貌、元素分布和锈层组成进行了表征。

2.3 生锈样品分析

2.3.1 *腐蚀失重测量* 根据标准GB/T 16545-1996，对碳钢和耐候钢样品采用500 mL盐酸 (38%) +500 mL蒸馏水+20 g六次甲基四胺的除锈液，室温下浸泡、刷洗，将锈除净为止；同时分别用未腐蚀的钢校正除锈液对基体的腐蚀。每组取3个平行试样测定腐蚀失重值，一般实验误差在3% 以内，最大误差不超过9%。

2.3.2 *锈层形貌分析* 将大气暴露样品切割成10 mm×10 mm尺寸，进行表面和截面锈层分析。

表1 碳钢和耐候钢的化学组成

Table 1 Chemical compositions of Q235, 45# and Corten A steels **(mass fraction / %)**

Steel	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Al	Fe
Q235	0.14	0.01	0.33	0.011	0.02	---	---	---	---	Bal.
45#	0.42	0.28	0.58	0.011	0.015	0.04	0.02	0.02	---	Bal.
Corten A	0.09	0.3	0.35	0.081	0.005	0.48	0.27	0.28	0.037	Bal.

表2 实验站的环境参数

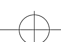
Table 2 Environmental conditions of the exposure test stations

Exposure station	Average temperature ℃ / a	Average RH	Average rainfall mm / a	Average rainfall time (h / a)	Average sunshine time (h / a)
Xishuangbanna (2010)	22.2	79	1281.6	111.44	1909.1
Wanning (2012)	25.1	85	1647.5	391.71	1832.5
Jiangjin (2012)	18.5	80	828.8	504.80	650.0

表3 实验站的污染物参数

Table 3 Pollute factors of the exposure stations

Exposure station	NO_2	SO_2	H_2S	NH_3	Cl^-	Rain		
						pH	SO_4^{2-} / mg·m^{-3}	Cl^- / mg·m^{-3}
Xishuangbanna (2010)	---	0.0212	---	0.0147	0.0045	6.40	---	---
Wanning (2012)	0.0130	0.0559	0.0113	0.0105	0.5039	5.34	3908	4599
Jiangjin (2012)	0.0262	0.8238	0.0159	0.0746	0.0036	5.12	11158	2133



为加固锈层和加强导电性，在生锈样品表面上气相沉积一层Au。为进行锈层截面观察，用环氧树脂加固化剂将生锈样品在室温下进行镶嵌，固化后的样品用砂纸依次研磨至2000#，然后用W2.5抛光膏抛光，最后用酒精清洗干净表面，干燥后进行喷金。使用XL30 ESEM FEG型环境扫描电镜 (FEI-SEM) 以及自带的能谱分析仪 (EDX) 观察分析锈层形貌及元素含量。

2.3.3 锈层组成分析　用刀片将腐蚀产物从样品表面刮下，研磨均匀后放在干燥器中备用。使用Rigaku-D/max-2500PC型X射线衍射仪 (XRD)，采用Cu靶，在50 kV，250 mA条件下以4°/min的扫描速率对腐蚀产物进行定性分析，采用PCPDF和Jade软件对XRD结果进行标定。将约5 mg的锈粉和50 mg的纯KBr混合，在研钵里研磨均匀，然后将混合物压制成约1 mm厚的圆片，使用Magna-IR560型红外光谱仪 (具有Veemax附件) 进行锈层组分分析，光谱测量范围为400~4000 cm^{-1}，扫描次数为64次，分辨率为8 cm^{-1}。

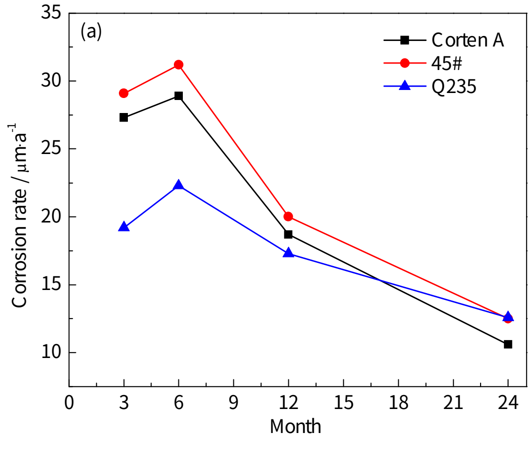
3 结果与讨论

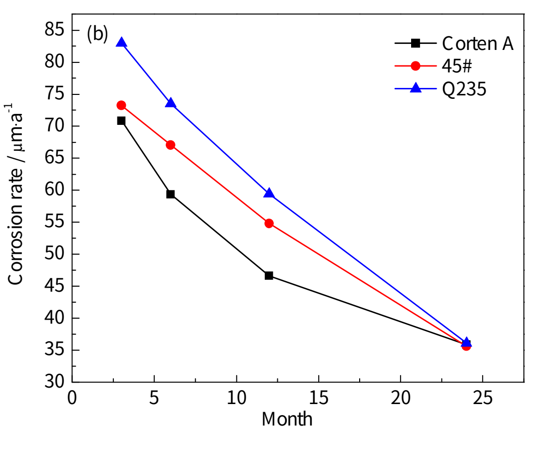
3.1 腐蚀动力学

腐蚀速率可以由下式给出：

$$CR = \frac{\Delta m}{At\rho} \tag{1}$$

其中，CR表示腐蚀速率 (μm/a)，△m表示腐蚀失重 (g)，A为试样的暴露面积 (m^2)，t表示暴晒时间 (a)，ρ为低合金钢的密度 (7.86 g/cm^3)。图1为碳钢和耐候钢在3个地区的大气腐蚀动力学曲线，表4为碳钢和耐候钢曝晒第1 a的腐蚀速率及相应的腐蚀性等级。碳钢和耐候钢在3个地区的腐蚀速率差别极大，在万宁地区的腐蚀速率远高于在其它地区的，以Q235钢曝晒第1 a的腐蚀速率为例，$CR_{(Wanning)}$分别为$CR_{(Jiangjin)}$和$CR_{(Xishuangbanna)}$的8.6和29.4倍，而耐候钢曝晒第1 a的$CR_{(Wanning)}$分别为$CR_{(Jiangjin)}$和$CR_{(Xishuangbanna)}$的5和12.5倍。碳钢和耐候钢在不同地区的大气腐蚀动力学变化趋势也不尽相同。在西双版纳地区，碳钢和耐候钢的腐蚀速率在6个月时达到了极大值而后呈线性下降。两者的腐蚀动力学规律和不同周期的腐蚀速率差别极小。在江津地区，碳钢和耐候钢的腐蚀速率随着时间呈线性快速下降，其中Q235钢曝晒2 a后的腐蚀速率仅为曝晒三个月的43%。碳钢和耐候钢的动力学规律和不同周期的腐蚀速率差别较小。在万宁地区，碳钢和耐候钢锈层呈明显剥层腐蚀，曝晒24个月的样品已无法进行失重分析。Q235钢和耐候钢的腐蚀速率在6个月达到极大值后逐渐降低。45#钢的腐蚀动力学变化趋势则刚好





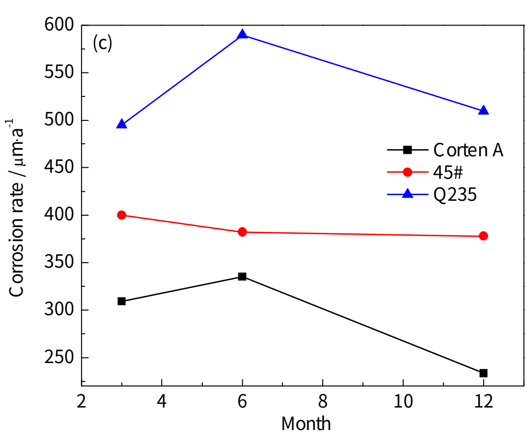


图1 碳钢和耐候钢在不同地区大气腐蚀速率随时间的变化曲线

Fig.1 Corrosion rates of carbon steels and weathering steel as a function of exposure time in Xishuangbanna (a), Jiangjin (b) and Wanning (c)

相反，腐蚀速率在6个月下降后达到极小值而后上升。在该地区，碳钢和耐候钢的腐蚀速率差别很大，Q235钢曝晒第1 a的腐蚀速率为耐候钢的2.18倍。根据碳钢的第1 a腐蚀速率 (表4) 对3个地区的大气腐蚀性进行评价。西双版纳、江津和万宁的大气腐蚀性分别为C2，C4和»C5。

3.2 腐蚀锈层形貌

肉眼观察3~24个月曝晒样品，碳钢和耐候钢在

表4 碳钢和耐候钢曝晒第1 a的腐蚀速率及相应的腐蚀性等级

Table 4 Corrosivity classification based on corrosion rates of three steels after 1 a exposure in different stations (μm/a)

Exposure station	Q235	45#	Corten A	Category carbon steel
Xishuangbanna	17.33	17.33	18.66	C2
Wanning	509.48	377.78	233.4	»C5
Jiangjin	59.42	54.78	46.62	C4

同一地区的宏观形貌基本一致，以Q235钢为例，在西双版纳地区，腐蚀3个月后锈层未覆盖整个表面，颜色为橙黄色，6个月后，仍有小部分钢表面裸露，锈层为黄褐色，12个月后，锈层覆盖整个表面，为黑褐色，产物颗粒粗大。在江津地区，3个月时锈层覆盖整个表面，锈层随曝晒时间的延长，由黄褐色变为黑褐色，产物颗粒呈粉末状，易脱落。在万宁地区，6个月时，黄褐色锈层边缘上出现鼓包，12个月后，锈层明显分层并成片脱落。

图2为耐候钢在3个地区曝晒第1 a的表面形

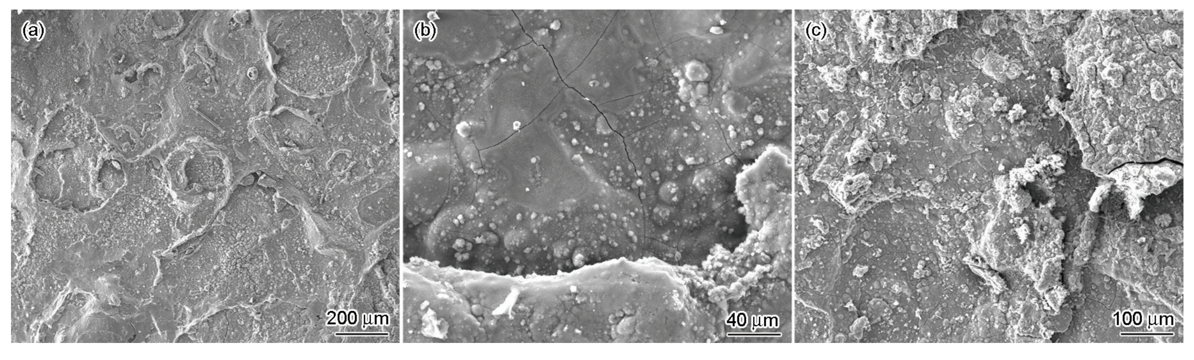


图2 耐候钢在3个地区暴露第1 a的锈层形貌

Fig.2 Surface morphologies of Corten A after 1 a exposure in Xishuangbanna (a), Wanning (b) and Jiangjin (c) stations

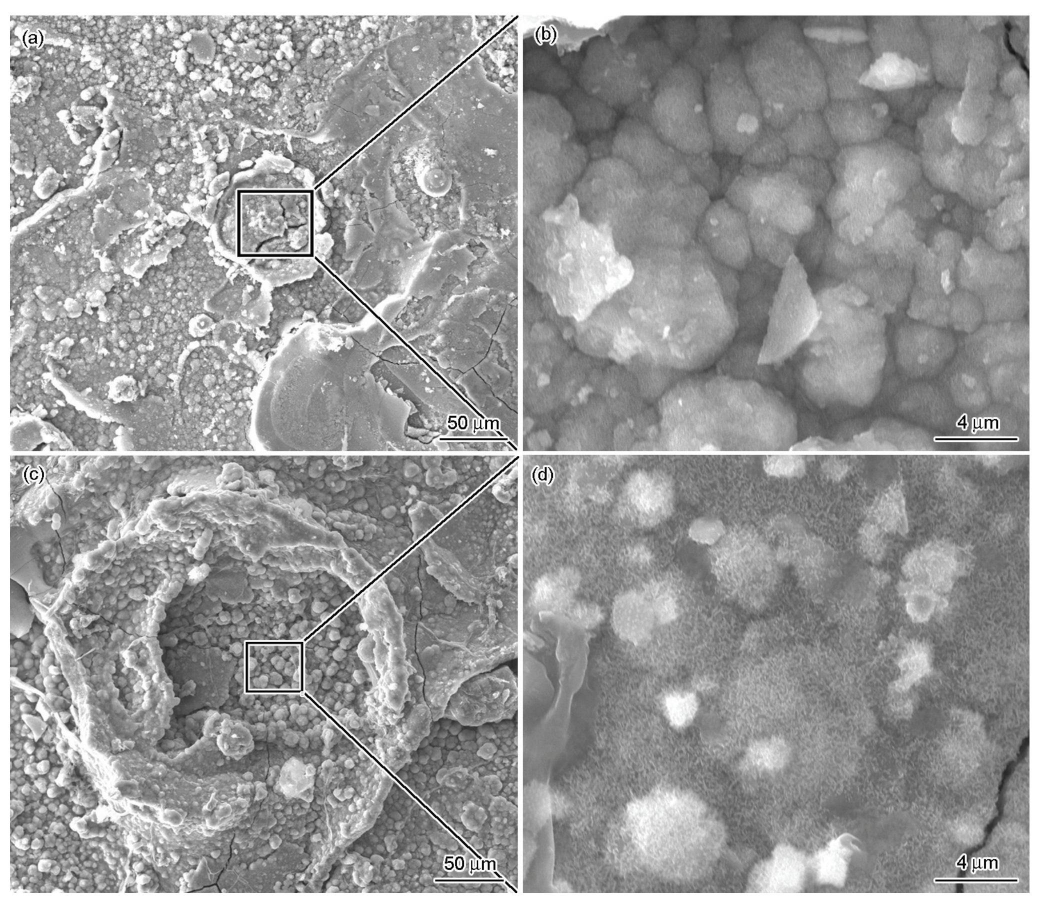
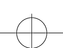


图3 耐候钢在西双版纳地区暴露不同周期的锈层形貌

Fig.3 Surface morphologies of Corten A after exposed in Xishuangbanna station for 3 months (a, b) and 12 months (c, d)



貌，在万宁地区，锈层平整，有裂纹，在江津地区，锈层凸凹不平，在西双版纳，锈层表面出现环状组织。对锈层表面进行EDX分析 (表5)，锈层表面存在Cl和S等该地区的特征性元素，Cl来自于海洋大气中的盐粒子，而S则来自工业大气中的污染物。Si和Al存在于锈层表面，说明来自大气中悬浮的或土壤中的盐和尘埃粒子沉积在表面。而Mn作为耐候钢中合金元素存在于锈层表面，可能是在Cl^-作用下形成的某种产物。耐候钢在西双版纳地区锈层出现环形组织 (图3a和c)，环形面积随时间增大，对中心区域高倍放大后，环形内部随曝晒时间变得更加均匀平整，内部表面变得更加致密 (图3b和d)。对环形的内部、外部及其边界进行EDX分析 (表6)。其中环形内部和外部仅有O和Fe，而Al，Si和Ca等外来元素集中在环形边界处。

3.3 锈层组成

碳钢和耐候钢在3个地区的大气腐蚀产物的XRD分析结果见表7。以Q235钢为例，在西双版纳

表5 耐候钢在3个地区暴露第1 a锈层表面的元素含量

Table 5 Contents of some elements in the corrosion products on Corten A surface after 1 a exposure in three stations

(mass fraction / %)

Station		O *K*	Al *K*	Si *K*	Cl *K*	Mn *K*	S *K*	Fe *K*
	A	44.64	---	---	---	---	---	55.36
Xishuangbanna	B	59.34	2.08	3.97	---	---	---	34.62
	C	45.74	---	---	---	---	---	54.26
	A	43.12	0.65	0.87	---	---	0.62	54.74
Jiangjin	B	30.54	---	---	---	---	0.65	68.81
	C	39.31	0.86	1.43	---	---	0.68	57.71
	A	45.74	0.56	---	0.32	0.56	---	52.82
wanning	B	50.00	1.36	1.66	0.34	---	---	46.64
	C	44.20	---	---	0.37	---	---	55.43

表6 耐候钢在西双版纳地区锈层的元素含量

Table 6 Contents of some elements in the corrosion products on Corten A surface in Xishuangbanna station

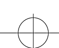
(mass fraction / %)

Exposure period		O *K*	Al *K*	Si *K*	Ca *K*	Fe *K*
	Inner (A)	38.95	---	---	---	61.05
3 months	Edge	51.94	2.41	2.46	4.10	39.09
	Outer (B)	40.19	---	---	---	59.81
	Inner (A)	45.74	---	---	---	54.26
12 months	Edge	59.34	2.08	3.97	---	34.62
	Outer (B)	44.64	---	---	---	55.36

表7 碳钢和耐候钢在3个地区曝晒第1 a的大气腐蚀产物

Table 7 Corrosion products formed on three steels after 1 a exposure in three stations

Site	Type of steel	Corrosion product (FOM)
Xishuangbanna	Q235	γ-FeOOH(9.3), γ-Fe_2O_3(30.1), α-FeOOH(32.1), Fe_3O_4(38.5)
	Corten A	γ-FeOOH(10.0), α-FeOOH(21.1), γ-Fe_2O_3(40.4)
Wanning	Q235	Fe_3O_4(29) ,γ-FeOOH(31.6), SiO_2(40.9)
	Corten A	γ-FeOOH(20.3), Fe_3O_4(25.9), SiO_2(30.6)
Jiangjin	Q235	γ-FeOOH(7.5), α-FeOOH(36.5),$(NH_4)_2Fe(SO_3)_2$ H_2O(40.2)
	Corten A	γ-FeOOH(7.5), $(NH_4)_2Fe(SO_3)_2H_2O$(20.4), α-FeOOH(31)



地区，主要有 γ-FeOOH，γ-Fe_2O_3，α-FeOOH 和 Fe_3O_4，在万宁地区，主要有 γ-FeOOH 和 Fe_3O_4，而并没有 α-FeOOH，β-FeOOH 以及氯化物生成；在江津地区，腐蚀产物除了 γ-FeOOH 和 α-FeOOH 外，还有 $(NH_4)_2Fe(SO_3)_2\cdot H_2O$ 生成。耐候钢的腐蚀产物与Q235钢的基本一致。根据XRD分析结果中产物的FOM (匹配率倒数) 值，耐候钢锈层中各产物的含量与Q235钢的存在较大差异。在万宁地区，Q235钢锈层以 Fe_3O_4 为主，其次是 γ-FeOOH，但耐候钢锈层则以 γ-FeOOH 为主，Fe_3O_4 次之。在江津地区，Q235钢各腐蚀产物含量依次为 γ-FeOOH，α-FeOOH 和 $(NH_4)_2Fe(SO_3)_2\cdot H_2O$。而耐候钢则为 γ-FeOOH，$(NH_4)_2Fe(SO_3)_2\cdot H_2O$ 和 α-FeOOH。同样，利用碳钢和耐候钢在同一地区不同周期的FOM值变化可推断锈层成分含量随时间发生改变。如Q235钢在西双版纳地区锈层中 α-FeOOH 含量随时间的延长而增加，而 γ-FeOOH，γ-Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 的含量随时间的延长而降低。

利用红外光谱对Q235钢在西双版纳的锈层进行分析 (图4)。图4中1152，1017和737 cm^{-1} 对应 γ-FeOOH的特征吸收峰[13-17]，1399，1260和881 cm^{-1} 对应 α-FeOOH的特征吸收峰，1329和725 cm^{-1} 为 Fe_3O_4 的特征吸收峰。从分析结果来看，当周期延长时，产物中 γ-FeOOH 和 Fe_3O_4 的特征峰减弱，α-FeOOH 的特征峰增强。α-FeOOH 的峰变弱变宽，说明 α-FeOOH 由晶体向非晶成分转变，α-FeOOH 和非晶成分都有利于增加锈层的保护性。在1630 cm^{-1} 附近的吸收带说明所有的腐蚀产物中含有相当数量的束缚水。

3.4 碳钢和耐候钢在典型环境下的大气腐蚀机理

通常碳钢和耐候钢的大气腐蚀分为3个阶段：第一阶段是表面羟基化，在极短时间内，表面形成一

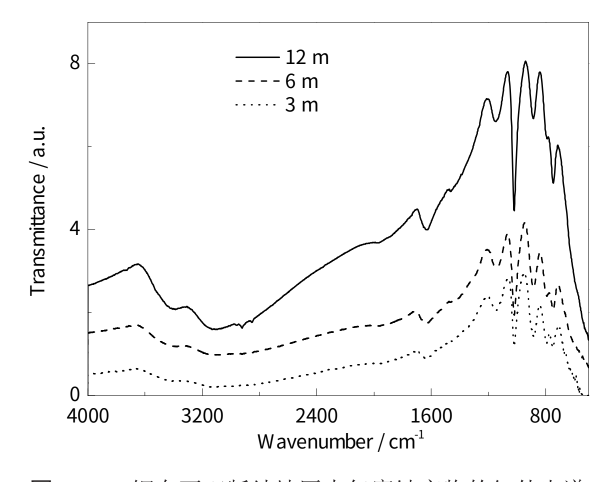


图4 Q235钢在西双版纳地区大气腐蚀产物的红外光谱

Fig.4 IR spectra of the corrosion products formed on Q235 after 1 a exposure station in Xishuangbanna

薄层氧化物或羟基氧化物；第二阶段是大气中组分溶解在液膜中，导致薄层氧化物或羟基氧化物转变成绿锈；第三阶段是产物的晶核数量和尺寸逐渐增加，绿锈转化形成氧化物和氢氧化物的棕色易碎层，γ-FeOOH 是第三阶段开始的标志[18-21]。

$$Fe \xrightarrow{\text{dissolution}} Fe \xrightarrow{\text{hydrolysis}} FeOH^+ \xrightarrow[\text{precipitation}]{\text{oxidation}} \gamma-FeOOH \xrightarrow[\text{precipitation}]{\text{dissolution}} FeO_xOH_{3-2x}(\text{amorphous}) \xrightarrow[\text{transformation}]{\text{solid - state}} \alpha-FeOOH \tag{2}$$

如前所述，就腐蚀动力学和腐蚀产物而言，低合金钢在同一地区的动力学规律和产物以及产物间转化规律基本相似，但在不同地区的腐蚀动力学和腐蚀产物差别较大。下面分别就碳钢和耐候钢在3种环境中的腐蚀机理进行讨论。

3.4.1 低合金钢在热带雨林大气的腐蚀机理　超过3个单分子层的水膜就具有大量水溶液的特点，使得材料表面干湿交替循环变慢，导致基体/锈层界面间的 Fe_3O_4 与 γ-FeOOH 相互转化速率较慢，也相应地延长非晶羟基氧化物 $[FeO_x(OH)_{3-2x}]$ 和 α-FeOOH 的生成周期[11]。零污染使得液膜内缺乏腐蚀性介质，低合金钢在该地区的腐蚀速率较低。此外在本次实验中，锈层表面出现大量环形组织，环形面积随曝晒时间的延长逐渐增大。由于材料表面能够形成大量腐蚀微电池，阳极蚀坑四周则被胶状氧化物或羟基氧化物包围，如下式：

$$2Fe^{2+} + 3H_2O + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow 2FeOOH + 4H^+ \tag{3}$$

$$6FeOOH + 2e^- \rightarrow 2Fe_3O_4 + 2H_2O + 2OH^- \tag{4}$$

该胶状壁具有的半透膜性质，只能允许体积小的离子通过，由于膜两侧的溶液存在着浓度差，随着周期的延长，水分子在渗透压的作用下不断向内扩散，因此环形区域随暴露时间的延长逐渐增大，沉积在液膜内的Al，Si和Ca等外来元素由于体积较大，不能通过半透膜，因此在环形边界处富集。

3.4.2 低合金钢在工业大气的腐蚀机理　江津大气中存在大量工业污染物，$[SO_2]$ 很高，SO_2 的溶解度比氧高2600倍，因此在液膜中能达到很高的浓度，促进 γ-FeOOH 转变成非晶的羟基氧化物 $[FeO_x(OH)_{3-2x}]$，并最终生成保护性更好的 α-FeOOH (图5)。在本实验中，低合金钢的锈层产物中均发现 $(NH_4)_2Fe(SO_3)_2\cdot H_2O$，这与大气中的含氮化合物 ($[NO_2]$ 和 $[NH_3]$) 同 SO_2 产生交互作用有关，一方面，NH_3 可以与 SO_2 反应；另一方面，NO_x 的沉积可能会导致钢表面轻微钝化，降低其腐蚀速率。该产物形成机制见下式：

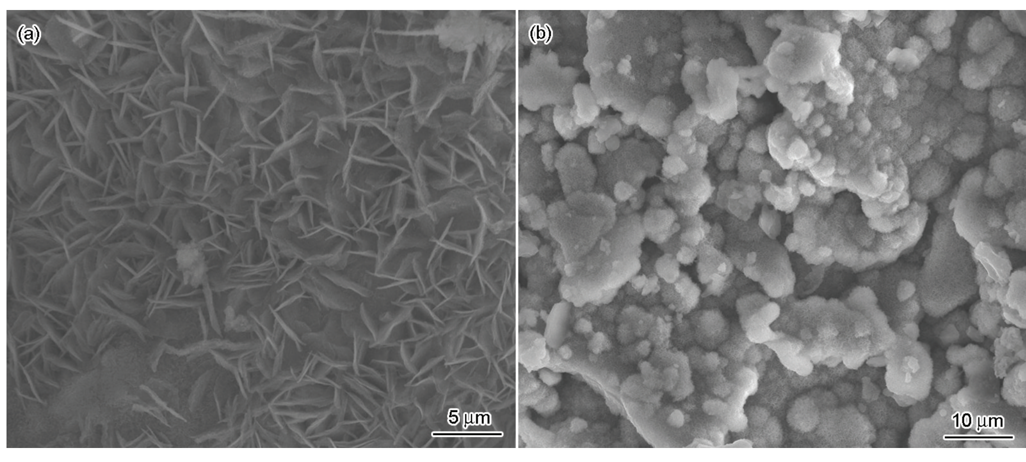


图5 Q235钢和耐候钢在江津地区曝晒3个月的腐蚀形貌

Fig.5 Surface morphologies of Q235 (a) and Corten A (b) after 3 months exposure in Jiangjin station

$$Fe + H_2O \rightarrow Fe(OH)_{ads} + H^+ + e \quad (5)$$

$$NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4^+ + OH^- \quad (6)$$

$$SO_2 + H_2O \rightarrow HSO_3^- + H^+ \quad (7)$$

$$Fe(OH)_{ads}^+ + 2NH_4^+ + 2HSO_3^- \rightarrow (NH_4)_2Fe(SO_3)_2 \cdot H_2O + H^+ \quad (8)$$

3.4.3 低合金钢在苛刻海洋大气(高温、高湿、高盐雾)的腐蚀机理　对于苛刻海洋大气，碳钢曝晒第1 a的年腐蚀速率高达509.48 μm/a，这一速率与巴拿马地区的Sherman-Breakwater实验站(热带海洋大气)所测的低合金钢腐蚀速率较接近[22]，而万宁地区和Sherman-Breakwater地区的大气中最显著的特点均是[Cl^-]极高。Cl^-起加速腐蚀的作用，吸水性盐如NaCl会增强表面电解质溶液的形成并潮解，腐蚀首先开始在NaCl液滴处并且发生丝状腐蚀，腐蚀产物以大约10 μm宽的细丝生长，活性细丝头的前部是NaCl贫化区，但细丝头的中后部是富氯的，丝状腐蚀受氧浓差电池驱动，通过受物质传输控制的Cl^-传输到细丝头，接连形成新的阳极和阴极区不断生长。对于钢而言，Fe^{3+}与OH^-和Cl^-形成复合物，生成氯化络合物，该物质比Fe的羟基氧化物更不稳定，进一步导致基体的腐蚀。液膜内的高[Cl^-]导致基体/锈层界面之间的Fe_3O_4呈强磁性，导电性强，但无任何保护性。随着暴露时间的延长，Fe_3O_4与γ-FeOOH相互转化，并未转化为致密稳定的α-FeOOH。而在本实验中，在万宁曝晒半年后，钢就开始呈现明显剥层腐蚀特征，根本无法阻止O_2/H_2O和Cl^-通过。内锈层长期处于湿润状态进一步加速电化学腐蚀。

4 结论

(1) 低合金钢在同一地区的腐蚀规律基本相似，但在不同地区的腐蚀机理差别很大，其原因在于热带雨林大气，苛刻海洋大气和工业大气的腐蚀特征因子不同。

(2) 低合金钢在零污染的热带雨林大气的腐蚀速率较低，大量环状形貌是该地区锈层的典型特征，强降雨的冲刷作用导致产物转化速率较慢。

(3) 低合金钢在工业大气的腐蚀速率快速下降，SO_2加速α-FeOOH的生成，并与含氮化合物产生交互作用，生成$(NH_4)_2Fe(SO_3)_2 \cdot H_2O$。

(4) 低合金钢在苛刻海洋大气的腐蚀速率极高，呈明显剥层腐蚀。高[Cl^-]导致基体/锈层界面之间的Fe_3O_4呈强磁性，无法形成致密稳定的锈层。

参考文献

[1] Evans U R. The Corrosion and Oxidation of Metals [M]. New York: St. Martin's Press, 1968: 197

[2] Lloyd B, Manning M I. The episodic nature of the atmospheric rusting of steel [J]. Corros. Sci., 1990, 30(1): 77

[3] Graedel T E, Frankenthal R P. Corrosion mechanisms for iron and low alloy steels exposed to the atmosphere [J]. J. Electrochem. Soc., 1990, 137(8): 2385

[4] Weissenrieder J, Leygraf C. *In situ* studies of filiform corrosion of iron [J]. J. Electrochem. Soc., 2004, 151: 165

[5] Chen X H, Dong J H, Han E H, et al. Effect of Ni on the ion-selectivity of rust layer on low alloy steel [J]. Mater. Lett., 2007, 61: 4050

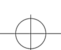
[6] Benarie M, Lipfert F L. A general corrosion function in terms of atmospheric pollutant concentrations and rain pH [J]. Atmos. Environ., 1986, 20(10): 1947

[7] Misawa T, Kyuno T, Suetaka W, et al. The mechanism of atmospheric rusting and the effect of Cu and P on the rust formation of low alloy steels [J]. Corros. Sci., 1971, 11(1): 35

[8] Yamashita M, Miyuki H, Matsuda Y, et al. The long term growth of the protective rust layer formed on weathering steel by atmospheric corrosion during a quarter of a century [J]. Corros. Sci., 1994, 36 (2): 283

[9] Misawa T, Asami K, Hashimoto K, et al. The mechanism of atmospheric rusting and the protective amorphous rust on low alloy steel [J]. Corros. Sci., 1974, 14(4): 279

[10] Marcus P, Oudar J. Corrosion Mechanism in Theory and Practice [M]. New York: Marcel Dekker Inc Press, 2002



[11] Oesch M F. The effect of SO_2, NO_2, NO and O^{-3} on the corrosion of unalloyed carbon steel and weathering steel-The results of laboratory exposures [J]. Corros. Sci., 1996, 38(8): 1357

[12] Wei F I. Atmospheric corrosion of carbon steels and weathering steels in Taiwan [J]. Br. Corros. J., 1991, 26: 209

[13] Ishikawa T, Maeda A, Kandori K, et al. Characterization of rust on Fe-Cr, Fe-Ni, and Fe-Cu binary alloys by Fourier transform infrared and N_2 adsorption [J]. Corrosion, 2006, 62(7): 559

[14] Cole I S, Ganther W D, Sinclair J D, et al. A study of the wetting of metal surfaces in order to understand the processes controlling atmospheric corrosion [J]. J. Electrochem. Soc., 2004, 151(12): B627

[15] Raman A, Kuban B, Razvan A. The application of infrared spectroscopy to the study of atmospheric rust systems-I standard spectra and illustrative applications to identify rust phases in natural atmospheric corrosion products [J]. Corros. Sci., 1991, 32(12): 1295

[16] Nyquist R A, Kagel R O. Infrared Spectra of Inorganic Compounds [M]. New York and London: Academic Press, 1971

[17] Asami K, Kikuchi M. In-depth distribution of rusts on a plain carbon steel and weathering steels exposed to coastal-industrial atmosphere for 17 years [J]. Corros. Sci., 2003, 45: 2671

[18] Frankenthal R P, Milner P C, Siconolfi D J. Long-term atmospheric oxidation of high purity iron [J]. J. Electrochem. Soc., 1985, 132 (5): 1019

[19] Natesan M, Venkatachari G, Palaniswamy N. Kinetics of atmospheric corrosion of mild steel, zinc, galvanized iron and aluminum at 10 exosure stations in India [J]. Corros. Sci., 2006, 48: 3584

[20] Weissenriederz J, Kleber C, Schreiner M, et al. *In situ* studies of sulfate nest formation on iron [J]. J. Electrochem. Soc., 2004, 151 (9): B497

[21] Wang J H, Wei F I, Chang Y S, et al. The corrosion mechanisms of carbon steel and weathering steel in SO_2 polluted atmospheres [J]. Mater. Chem. Phys., 1997, 47: 1

[22] Juan A J, Josefina I, Cecilio H. Analysis of short-term steel corrosion products formed in tropical marine environments of Panama [J]. Int. J. Corros., 2012, 54(4): 679

